

532475

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
21 mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/041883 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08F 220/32

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2003/005082

(22) Date de dépôt international :
7 novembre 2003 (07.11.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/13999 8 novembre 2002 (08.11.2002) FR

CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)) pour la désignation suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : OMYA AG [CH/CH]; Baslerstrasse 42, CH-4665 Oftringen (CH).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : GANE, Patrick [GB/CH]; Studenweg 8, CH-4852 Rothrist (CH). BURI, Matthias [CH/CH]; Matteliweg 20, CH-4852 Rothrist (CH). KAESSEBERGER, Michael [DE/CH]; Bueelhalde 42, CH-6204 Sempach (CH).

(74) Mandataire : RICHEBOURG, Michel; Cabinet Michel Richebourg, 69 rue Saint Simon, Le Clos du Golf, F-42000 Saint Etienne (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,

(54) Title: COPOLYMER HAVING AT LEAST ONE ALKOXY- OR HYDROXY-POLYALKYLENE GLYCOL GRAFTED FUNCTION, AND USE THEREOF

(54) Titre : COPOLYMERES DISPOSANT D'AU MOINS UNE FONCTION GREFFEE ALOKOXY OU HYDROXY POLVAKYLENE GLYCOL ET SON UTILISATION

(57) Abstract: The invention concerns the technical field of mineral material suspensions, and before and/or after drying their uses in paper, paint and after drying in plastic materials. The invention also concerns the use of a copolymer having at least one alkoxy- or hydroxy-polyalkylene glycol function grafted on at least one ethylenically unsaturated monomer, as an agent for enhancing the gloss of the final product and in particular gloss of a paper sheet, whatever the angle of vision.

(57) Abrégé : La présente invention concerne le secteur technique des suspensions de matières minérales, et avant et/ou après séchage leurs applications dans les domaines du papier, de la peinture et après séchage des matières plastiques. Elle concerne également l'utilisation d'un copolymère disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant la brillance du produit final et notamment la brillance au niveau de la feuille de papier, quel que soit l'angle de vision.

WO 2004/041883 A1

PCT

21/5

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

REC'D 15 APR 20

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

WIPO

| | | |
|--|---|---|
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire D1PAT 1321WO | POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après | |
| Demande internationale n° PCT/IB 03/05082 | Date du dépôt international (jour/mois/année) 07/11/2003 | (Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 08/11/2002 |
| Déposant OMYA AG | | |

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 6 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la langue, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration

b. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acides aminés divulguées dans la demande internationale (le cas échéant la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☒ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

☐ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☒ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

**COPOLYMERE DISPOSANT D'AU MOINS UNE FONCTION GREFFEE ALKOXY OH HYDROXY
POLYALKYLENE GLYCOL ET SON UTILISATION**

5. En ce qui concerne l'abrégé,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☒ Aucune des figures n'est à publier.

COPOLYMERE DISPOSANT D'AU MOINS UNE FONCTION GREFFEE ALKOXY OH HYDROXY
POLYALKYLENE GLYCOL ET SON UTILISATION

5

La présente invention concerne le secteur technique des suspensions de matières minérales, et avant et/ou après séchage leurs applications dans les domaines du papier, de la peinture et après séchage des matières plastiques et plus
10 particulièrement dans leurs applications papetières, comme notamment le domaine des saucés de couchage papetières, en vue d'apporter une amélioration de la brillance et notamment de la brillance au niveau de la feuille de papier.

L'invention concerne tout d'abord l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble et de
15 préférence faiblement ionique et hydrosoluble disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant la brillance du produit final et notamment la brillance au niveau de la feuille de papier, quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75°.

20

L'invention concerne aussi l'agent améliorant la brillance du produit final, quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75°.

25

L'invention concerne également l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble et de préférence faiblement ionique et hydrosoluble disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant la brillance du produit final, et notamment la brillance au niveau de la feuille de papier quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire
30 un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75°, et sa mise en œuvre dans un procédé de dispersion de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse. Elle concerne également le procédé de dispersion mettant en œuvre ledit copolymère ainsi que les suspensions aqueuses ainsi obtenues.

L'invention concerne également l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble et de préférence faiblement ionique et hydrosoluble disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant la brillance du produit final, et notamment la
5 brillance au niveau de la feuille de papier quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75°, et sa mise en œuvre dans un procédé de broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse. Elle concerne également le procédé de broyage mettant en œuvre ledit copolymère ainsi que les suspensions aqueuses ainsi obtenues.

10

Elle concerne aussi l'utilisation desdites suspensions aqueuses pour la fabrication des sauces de couchage. Elle concerne également le procédé de fabrication des sauces de couchage mettant en œuvre ledit copolymère ainsi que les sauces de couchage ainsi obtenues.

15

Elle concerne enfin l'utilisation desdites sauces de couchage pour le couchage des papiers. Elle concerne également les papiers ainsi obtenus.

20

L'invention concerne également l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble et de préférence faiblement ionique et hydrosoluble disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant la brillance du produit final, et notamment la
25 brillance au niveau de la feuille de papier quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75°, et sa mise en œuvre dans un procédé de fabrication de sauces de couchage. Elle concerne également les sauces de couchage ainsi obtenues.

25

Elle concerne aussi l'utilisation des sauces de couchage ainsi obtenues pour le couchage des papiers. Elle concerne enfin les papiers ainsi obtenus.

30

L'invention concerne enfin l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble et de préférence faiblement ionique et hydrosoluble disposant d'au moins une fonction

greffée alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant la brillance dans le domaine de la peinture et des matières plastiques.

5 Le procédé de fabrication d'un papier comprend plusieurs étapes dont : mise en suspension aqueuse des pigments et/ou des charges minérales ; utilisation desdites suspensions pour fabriquer des charges de masse et/ou des sauces de couchage ; utilisation desdites sauces et desdites charges de masse pour fabriquer et/ou coucher les papiers. Tout au long de ce procédé, l'homme du métier conserve à l'esprit la
10 nécessité d'obtenir un produit final présentant une forte activation de la brillance; l'accroissement de la brillance au niveau de la feuille de papier est en effet une des préoccupations majeures pour les papetiers. Cette propriété d'activation de la brillance au niveau de la feuille de papier, ainsi que les moyens connus pour améliorer celle-ci au cours du procédé précédemment décrit, sont illustrés par la suite
15 à travers les documents accessibles à l'homme du métier dans l'art antérieur.

Au cours dudit procédé, les charges minérales et/ou les pigments, tels que le carbonate de calcium, les dolomies, l'hydroxyde de magnésium, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, sont
20 initialement mis en suspension aqueuse. Pour ce faire, on utilise des agents de dispersion et/ou d'aide au broyage de ces pigments et/ou charges minérales encore appelées matières minérales.

Il est à noter que dans toute la description, on parlera aussi bien de matières
25 minérales que de charges et/ou pigments, ces termes ayant la même signification pour la Demanderesse.

Ces agents de dispersion et/ou d'aide au broyage se comportent comme des
30 modificateurs de rhéologie au sens où ils fluidifient les dites suspensions. L'action mécanique du broyage, facilitée par l'emploi des agents d'aide au broyage, apporte en plus un effet de réduction de la taille des particules. On peut également utiliser des additifs permettant de réguler la viscosité desdites suspensions de matières minérales.

Ainsi, l'homme du métier connaît le document EP 0 610 534 qui enseigne la préparation de polymères obtenus par copolymérisation d'un monomère isocyanate et de monomères aprotiques, puis par fonctionnalisation au moyen d'amines ou d'éthers monoalkylés de polyalkylènes glycol. De tels agents sont particulièrement
5 efficaces pour le broyage de pigments organiques.

De même, il connaît le document WO 00/77058 qui décrit des copolymères à base d'un dérivé insaturé d'un acide mono ou di carboxylique, d'éther de l'oxyalkylène glycol, de polyalkylène glycol vinylique, d'un composé polysiloxane ou d'un ester.
10 Ces copolymères sont utilisés comme agents dispersants dans les suspensions de charges minérales, notamment dans le secteur des ciments.

Il connaît également le document WO 01/96007 qui décrit un copolymère ionique, hydrosoluble, et disposant d'une fonction greffée alkoxy polyalkylène glycol, dont le rôle est de disperser et/ou d'aider au broyage des pigments et/ou des charges
15 minérales.

De même, l'homme du métier connaît aussi le document FR 2 707 182 qui lui enseigne d'utiliser une composition polymérique à base de sels d'acide polyacrylique et de phosphonates, pour fluidifier des suspensions de pigments inorganiques.
20

D'autre part, le document WO 94/24202 propose des latex insolubles dans l'eau pour compositions de couchage mais ceux-ci ne permettent pas d'atteindre des valeurs de brillance élevées quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75°.
25

Néanmoins, ce document, pas plus que les autres apparaissant dans l'art antérieur, n'enseignent que le greffage d'un groupement alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol améliore la brillance au niveau de la feuille de papier quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre
30 45° et 75°.

Lesdites suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales entrent ensuite dans la composition des sauces de couchage.

Poursuivant ses recherches en vue d'augmenter la brillance, notamment de la brillance de la feuille de papier, la Demanderesse a trouvé de manière surprenante, que l'utilisation dans des procédés de broyage de matières minérales, des procédés de dispersion de matières minérales, des procédés de fabrication de sauces de couchage, d'un copolymère hydrosoluble et de préférence faiblement ionique et hydrosoluble disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère éthylénique insaturé, et ayant une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode détaillée dans la suite de la description et dite « méthode de visco. intrinsèque », permet d'obtenir une augmentation de la brillance, notamment de la brillance de la feuille de papier, quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75°.

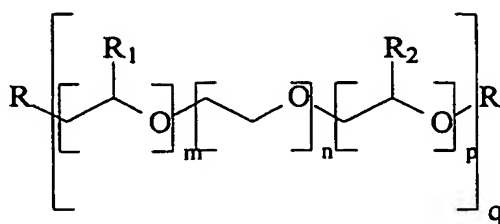
Ainsi l'utilisation selon l'invention d'un copolymère faiblement ionique et hydrosoluble comme activateur de la brillance, notamment de la brillance de la feuille de papier, quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75° se caractérise en ce que le copolymère dispose d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère éthylénique insaturé, et en ce que ledit copolymère a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. intrinsèque ».

La viscosité intrinsèque du copolymère est déterminée selon la méthode décrite dans la publication Vollmert « Outlines of macromolecular chemistry » volume III, Vollmert Verlag, Karlsruhe 1985 et par mise en œuvre d'une solution d'eau bipermutée et d'un tube capillaire défini par la norme DIN 53101/0a, de constante 0,005 et de diamètre égal à 0,53 mm. Cette méthode sera appelée dans la présente demande « méthode de visco. intrinsèque ».

Une deuxième méthode de détermination de la viscosité intrinsèque pouvant être utilisée met en œuvre une solution de NaCl à 6 % et le même matériel que celui précédemment décrit.

Dans les exemples où cette deuxième méthode est utilisée en plus de la première, les valeurs de viscosité intrinsèque obtenues par cette seconde méthode correspondent à la seconde valeur indiquée.

5 De manière plus particulière, la Demanderesse a trouvé que la présence dans ledit copolymère d'au moins un monomère de formule (I) :



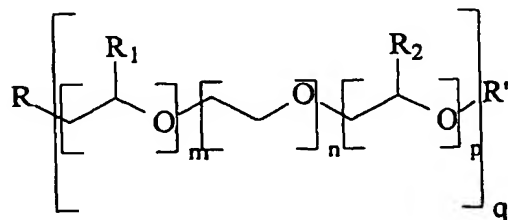
10 dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$,
- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone.

a permis la mise au point de copolymères faiblement ionique et hydrosoluble comportant au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère éthylénique insaturé, qui conduit à une amélioration de la brillance, notamment de la brillance de la feuille de papier, quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75°.

Ainsi, selon l'invention, ledit copolymère faiblement ionique et hydrosoluble se compose :

- a) d'au moins un monomère anionique et à fonction carboxylique ou dicarboxylique ou phosphorique ou phosphonique ou sulfonique ou leur mélange,
- b) d'au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$

- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
 - R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au
5 groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au
10 groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
15 ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),
- c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs
20 mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au
25 moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un
30 monomère organofluoré ou organosililé, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

d) éventuellement d'au moins un monomère possédant au moins deux insaturations éthyléniques appelé dans la suite de la demande monomère réticulant,

5 le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %, et a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. intrinsèque ».

10 Ledit copolymère a conduit à une amélioration de la brillance et notamment de la brillance des papiers, quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75°.

Ce but est atteint grâce à l'utilisation d'un copolymère faiblement ionique et
15 hydrosoluble constitué :

a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique, ou dicarboxylique, ou sulfonique, ou phosphorique, ou
20 phosphonique ou leur mélange,

b) d'au moins un monomère non ionique de formule (I),

c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou
méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl]
25 acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la
30 vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le

sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

d) éventuellement d'au moins un monomère réticulant,

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %.

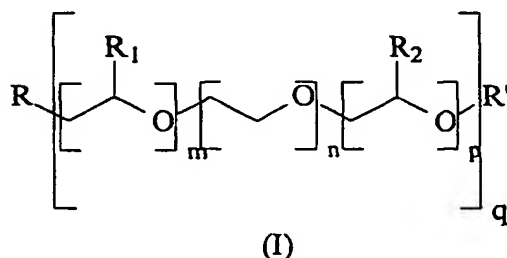
L'utilisation, selon l'invention, d'un copolymère faiblement ionique, hydrosoluble, et disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère éthylénique insaturé conduisant à une augmentation de la brillance quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75° et notamment de la brillance de la feuille de papier, se caractérise en ce que ledit copolymère faiblement ionique et hydrosoluble est constitué :

a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C₁ à C₄ des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou à fonction dicarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou à fonction sulfonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore à fonction phosphorique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate

d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore à fonction phosphonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

5

- b) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



10

dans laquelle :

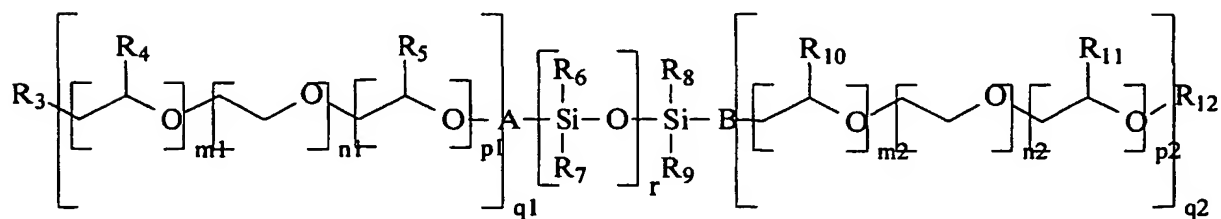
- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

25

- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organofluoré, ou encore d'au moins un monomère organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

avec formule (IIa)

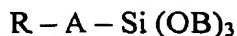


dans laquelle :

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,

- n_1 et n_2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q_1 et q_2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$ et $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$,
- 5 - r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au
- 10 groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R_4 , R_5 , R_{10} et R_{11} , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou
- 15 éthyle,
- R_6 , R_7 , R_8 et R_9 , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R_{12} représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- 20 - A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)



25

dans laquelle :

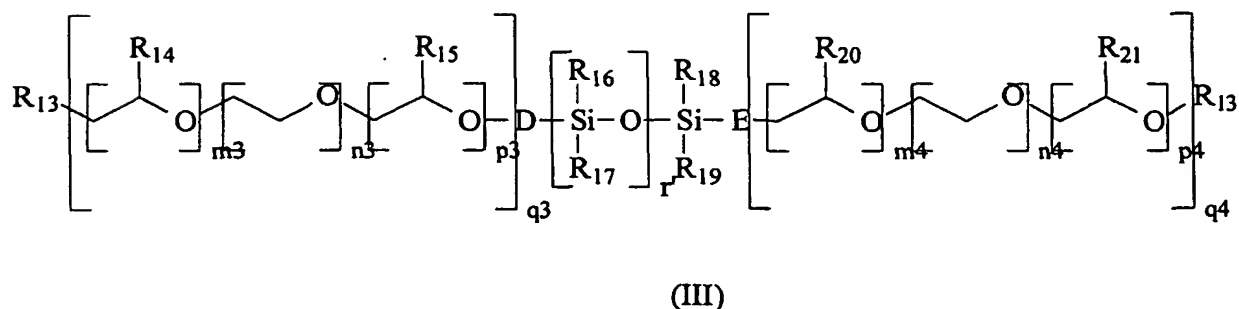
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe
- 30 des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des

éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

- d) éventuellement d'au moins un monomère réticulant choisi d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ et $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' représente un nombre tel que $1 \leq r' \leq 200$,

- 5 - R₁₃ représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 10 - R₁₄, R₁₅, R₂₀ et R₂₁, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₁₆, R₁₇, R₁₈ et R₁₉, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- 15 - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %,

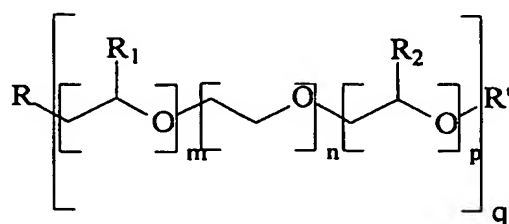
20 et en ce que ledit copolymère a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. intrinsèque ».

Plus particulièrement l'utilisation du copolymère précité est caractérisée en ce que ledit copolymère est constitué, exprimé en poids :

25

- a) de 2 % à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C₁ à C₄ des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou à fonction dicarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou
- 30

- encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou à fonction sulfonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore à fonction phosphorique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore à fonction phosphonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,
- b) de 2 à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au

groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au

5 groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement

10 un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

c) de 0 % à 50 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou

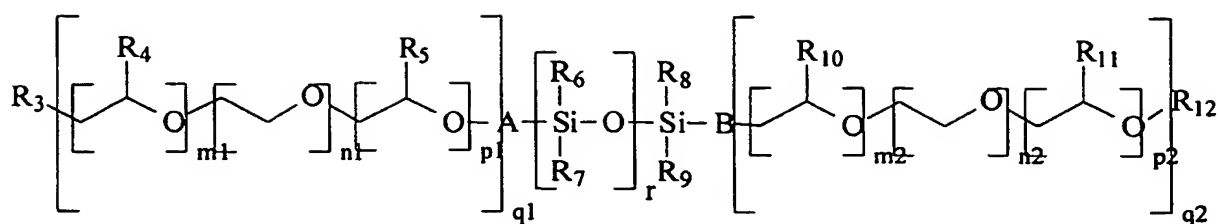
15 méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-

20 (diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure de [3-

25 (acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'un monomère organofluoré, ou encore d'un monomère organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

30

avec formule (IIa)



dans laquelle :

5

10

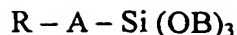
15

20

25

- m_1 , p_1 , m_2 et p_2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n_1 et n_2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q_1 et q_2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m_1 + n_1 + p_1)q_1 \leq 150$ et $0 \leq (m_2 + n_2 + p_2)q_2 \leq 150$,
- r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R_4 , R_5 , R_{10} et R_{11} , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R_6 , R_7 , R_8 et R_9 , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R_{12} représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone

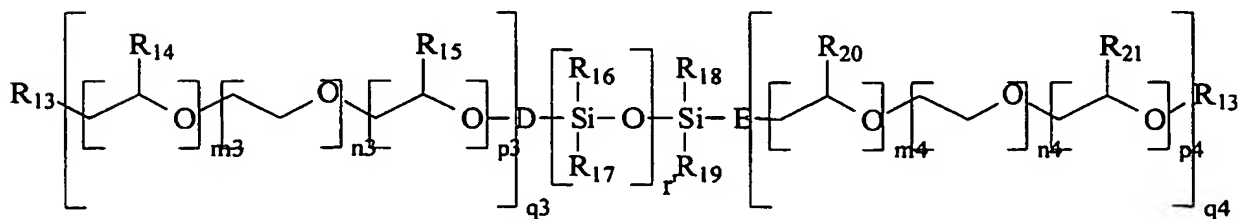
avec formule (IIb)



dans laquelle :

- 5 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α'
- 10 diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 15 - B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,
- d) de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le
- 20 triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :

25



(III)

dans laquelle :

- m_3 , p_3 , m_4 et p_4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n_3 et n_4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 5 - q_3 et q_4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ et $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
- r' représente un nombre tel que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au
- 10 groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au
- 15 groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R_{14} , R_{15} , R_{20} et R_{21} , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R_{16} , R_{17} , R_{18} et R_{19} , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de
- 20 carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

25

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %,

et en ce que ledit copolymère a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. intrinsèque ».

30

Le copolymère hydrosoluble et de préférence faiblement ionique et hydrosoluble utilisé selon l'invention est obtenu par des procédés connus de copolymérisation radicalaire en solution, en émulsion directe ou inverse, en suspension ou précipitation

dans des solvants appropriés, en présence de systèmes catalytiques et d'agents de transfert connus, ou encore par des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée tels que la méthode dénommée Reversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT), la méthode dénommée Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), la méthode
5 dénommée Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) ou encore la méthode dénommée Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization.

En fin de polymérisation ce copolymère peut éventuellement être distillé, et ses fonctions carboxyliques peuvent être partiellement ou totalement neutralisées par un
10 ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou d'une fonction neutralisante polyvalente tels que par exemple pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que par
15 exemple la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'amino méthyl propanol, la morpholine ou bien encore pour la fonction polyvalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents,
20 dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée.

Chaque agent de neutralisation intervient alors selon des taux de neutralisation propres à chaque fonction de valence.

25 Selon une autre variante, le copolymère issu de la réaction de copolymérisation peut éventuellement avant ou après la réaction de neutralisation totale ou partielle, être traité et séparé en plusieurs phases, selon des procédés statiques ou dynamiques connus de l'homme du l'art, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant notamment au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol,
30 l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.

L'une des phases correspond alors au copolymère utilisé selon l'invention comme agent permettant l'amélioration de la brillance.

L'invention concerne aussi ledit copolymère faiblement ionique et hydrosoluble disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère éthylénique insaturé permettant l'amélioration de la brillance des papiers, des peintures et des plastiques.

5

Ainsi selon l'invention l'activateur de brillance quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75° est caractérisé en ce qu'il est le copolymère hydrosoluble, préférentiellement faiblement ionique et hydrosoluble précité.

10

L'invention concerne aussi le procédé de dispersion mettant en œuvre ledit copolymère.

15

Ce procédé de dispersion selon l'invention se caractérise en ce que l'on utilise ledit copolymère, et de manière particulière en ce qu'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 2,5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

20

Ce procédé de dispersion en suspension aqueuse de matières minérales selon l'invention est caractérisé en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le kaolin calciné, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est plus particulièrement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

30

L'invention concerne aussi le procédé de broyage mettant en œuvre ledit copolymère.

Ce procédé de broyage en suspension aqueuse de matières minérales selon l'invention se caractérise en ce que l'on utilise ledit copolymère, et de manière particulière en ce qu'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on
5 utilise de 0,1 % à 2,5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

Ce procédé de broyage en suspension aqueuse de matières minérales selon l'invention est caractérisé en ce que la matière minérale est choisie parmi le
10 carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le kaolin calciné, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le
15 trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est plus particulièrement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

20 Les suspensions aqueuses de charges et/ou pigments dispersées et/ou broyées selon l'invention, se caractérisent en ce qu'elles contiennent ledit copolymère et plus particulièrement en ce qu'elles contiennent de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement 0,1 % à 2,5 % en poids sec dudit agent par rapport au poids sec total
25 des charges et/ou pigments.

Elles se caractérisent également en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le kaolin calciné, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le
30 mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-

carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est plus particulièrement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

- 5 L'invention concerne également l'utilisation desdites suspensions aqueuses de matière minérale selon l'invention dans le domaine papetier et plus précisément dans le couchage du papier.

10 Les sauces de couchage selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent ledit copolymère et plus particulièrement en ce qu'elles contiennent de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement 0,1 % à 2,5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments.

- 15 Les papiers couchés selon l'invention se caractérisent en ce qu'ils contiennent ledit copolymère.

20 Il est à noter qu'un pigment brillant en couchage peut être utilisé comme pigment en charge de masse avec une moindre influence sur la rétention des charges qu'un pigment de même finesse mais dispersé avec un polyacrylate.

Les compositions de peinture et de matière plastique selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent ledit copolymère.

- 25 La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants qui ne sauraient être limitatifs.

Exemple 1

30

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un procédé de broyage de charges minérales. Il concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de sauces de couchage papetières, ces dites sauces

étant utilisées pour coucher des papiers. Cet exemple concerne aussi la mesure de la brillance des papiers obtenus.

5 Dans cet exemple pour les essais n° 1 et 2, le papier support utilisé est un papier précouché avec un carbonate de calcium commercialisé par la société Omya sous le nom Covercarb™ 60ME.

Ce papier support présente les caractéristiques suivantes :

- un poids spécifique égal à 82 g/m² mesuré selon la norme 1301 ISO 536
- 10 - une blancheur R_{457 + UV} égale à 96 % mesurée selon la norme ISO 2470
- une blancheur R_{457 - UV} égale à 87 % mesurée selon la norme ISO 2470
- une opacité égale à 89,5 % mesurée selon la norme DIN 53 146
- une rugosité égale à 4,8 µm mesurée selon la norme ISO 8791-4

15 Essai n° 1

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une suspension de carbonate de calcium broyée avec 0,9 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un polyacrylate de sodium et de magnésium de viscosité intrinsèque égale à 7,8 ml/g selon la méthode de visco. intrinsèque précitée, et de granulométrie telle

20 que 97 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2 µm et 81 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm mesurée au Sédigraph™ 5100.

Ce carbonate de calcium a une demande en polymère cationique PDDPC égale à 33990 µ Val/kg, cette demande en polymère cationique étant mesurée à l'aide du

25 titrateur Mettler DL 77 et du détecteur Müttec PCD 02 par la méthode de titration cationique mettant en œuvre 0,005 mole d'une solution de 20 % de chlorure de poly(N,N-diméthyl-3,5-diméthylène-piperidium (PDDPC) vendu par Acros Organics.

30 Ladite suspension entre ensuite dans la composition de la sauce de couchage à tester, composée de :

- 80 parts en sec de la suspension aqueuse de carbonate de calcium à tester,

- 5 parts en sec d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium plus grossier,
- 15 parts de kaolin délaminié,
- 9,5 parts de liant,
- 0,32 parts de carboxyméthyl cellulose,
- 5 - 0,6 part d'alcool polyvinylique,
- 0,15 part d'azurant optique, et
- 0,4 part de stéarate de calcium.

et préparée à 68 % de concentration en matière sèche, comme suit.

- 10 On mélange, dans un récipient contenant 20 kg d'eau et 0,125 kg d'un polyacrylate de sodium de concentration en matière sèche égale à 42 % et de viscosité intrinsèque égale à 6,2 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée, 22,5 kg d'une suspension aqueuse, à 78,2 % de concentration en matière sèche, de carbonate de calcium plus grossier commercialisé par Omya sous la dénomination
- 15 Hydrocarb™ 60 et 356,5 kg d'une suspension aqueuse, à 78,5 % de concentration en matière sèche, de la suspension de carbonate de calcium à tester.

- Le mélange des carbonates de calcium effectué, on ajoute sous une vitesse d'agitation moyenne, 52,5 kg d'un kaolin délaminié commercialisée par Kaolin
- 20 International B.V. sous la dénomination Amazon™ 88.

- L'agitation est maintenue à vitesse moyenne pendant 15 minutes et après vérification visuelle de la présence ou non d'agglomérats, l'agitation est poursuivie jusqu'à la disparition des quelques agglomérats ou alors stoppée s'il n'y a pas d'agglomérats.

- 25 Il est alors ajouté 7,5 kg d'une solution aqueuse à 15 % de concentration, de carboxyméthyl cellulose précédemment dissoute pendant au moins 20 minutes à au moins 90° C et commercialisée par Noviant sous la dénomination CMC Finnfix™ 10:

- 30 On rajoute également 8,4 kg d'une solution aqueuse à 25 % de concentration, d'alcool polyvinylique précédemment dissout pendant au moins 20 minutes à au moins 90° C et commercialisé par Clariant sous la dénomination Mowiol™ 4-98.

Comme liant, on ajoute alors 28 kg d'une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un styrène-butadiène commercialisé par Dow Europe sous la dénomination Dow Latex DL 940 et 38,5 kg d'une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un copolymère d'ester acrylique commercialisé par BASF sous la dénomination Acronal™ S 360 D.

5

Enfin sont ajoutés 1,9 kg d'azurant optique sous la forme d'un dérivé aqueux de 4,4-diaminostilbène-2,2-acide disulfonique commercialisé par Bayer sous le nom Blancophor™ P ainsi que 2,8 kg d'une dispersion aqueuse à 50 % de concentration en matière sèche d'un stéarate de calcium vendu par Henkel-Nopco AS sous le nom Nopcote™ C-104.

10

Ces ajouts effectués, l'agitation est maintenue pendant encore 15 minutes.

Le pH de la sauce de couchage est alors contrôlé et réglé à une valeur d'environ 9 à l'aide d'une solution de soude à 10 %.

15

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est elle aussi contrôlée et réglée à une valeur d'environ 68,5 % par ajout éventuel d'eau.

La viscosité Brookfield™ de la sauce de couchage obtenue mesurée à 32°C à l'aide du viscosimètre Brookfield™ modèle DV-II+ équipé du mobile correspondant est égale à 6100 mPa.s à 20 min⁻¹ et 1800 mPa.s à 100 min⁻¹.

20

La sauce de couchage obtenue sert à coucher des feuilles de papier support précité à l'aide d'une coucheuse pilote Combiblades de la société Jagenberg GmbH équipée d'une lame de 0,457 mm d'épaisseur.

25

Une tête « long dwell » est utilisée avec un angle de lame de 45°. La vitesse du couchage est de 1000 m/s et la couche moyenne déposée est de 11 g/m² sur chaque face du papier.

30

L'humidité relative obtenue pour chaque papier est de l'ordre de 4,2 % à 4,6 % en poids pour poids.

Le papier ainsi couché est ensuite calandré à l'aide d'une supercalandreuse à 9 zones de contact entre les dix rouleaux, commercialisée par Kleinewefers.

Le diamètre de calandrage fer est de 180 mm et de 270 mm par rapport au coton.

5

La mesure de la brillance 20°, 60°, 85° ISO 2813 du papier couché et calandré, qui consiste à passer la feuille de papier couché et calandré dans le brillancemètre de laboratoire de laboratoire BYK-Gardner « haze gloss » sur papier avec support de verre détermine le supercalandrage.

10

Cette mesure de brillance étant faite, les échantillons de papier sont coupés en format DIN A3 et sont conditionnés dans une pièce climatisée et selon la norme DIN EN 20187 pour détermination des valeurs de brillance 45° DIN et 75° DIN (DIN 54 502) et 75° TAPPI.

15

Les valeurs des diverses brillances figurent dans le tableau 1 situé en fin de l'essai n°2.

Essai n° 2

20

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, comme agent d'aide au broyage, 1.8 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un copolymère composé, exprimé en poids, de :

- a) 3,0 % d'acide acrylique et 2,0 % d'acide maléique
- b) 94,0 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

25

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe vinyle

R' représente le radical méthyle

avec $m = p = 0$; $n = 114$; $q = 1$ et $(m+n+p)q = 114$

30

- c) 1,0 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle

R représente le groupe méthacrylate

A représente le radical propyle

B représente le radical méthyle

de viscosité intrinsèque égalé à 39,5 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée (et égale à 30,3 ml/g selon la deuxième méthode) pour obtenir par un broyage en deux étapes, une suspension de carbonate de calcium à 74,7 % en poids de matière sèche et de granulométrie telle que 98 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm et 78 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm mesurée au Sédigraph™ 5100.

Ce procédé de broyage en deux étapes consiste à broyer, au cours de la première étape, une suspension de carbonate de calcium de diamètre moyen initial égal à 5 μm mesuré à l'aide du granulomètre Sédigraph™ 5100 en une suspension aqueuse de carbonate de calcium à une granulométrie telle que 62 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm et 37 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm mesurée au Sédigraph™ 5100, puis à broyer cette suspension à la granulométrie finale recherchée.

A la fin du broyage, la viscosité Brookfield™ de la suspension est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield™ type RVT, à une température de 23°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

On obtient une valeur de viscosité Brookfield™ égale à 750 mPa.s.

Une heure après la fin du broyage, on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension pigmentaire dont la granulométrie de cette suspension (98 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm et 78 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm) est mesurée à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100.

Après un temps de repos de 7 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield™ de la suspension est mesurée par introduction, après 5 minutes d'agitation du flacon, du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield™ type RVT, à une température de 23°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute. On obtient une valeur de 680 mPa.s qui constitue la valeur de viscosité Brookfield™ appelée viscosité Brookfield™ APAG (après agitation).

La surface spécifique BET du pigment obtenu, déterminée selon la norme ISO 9277, est égale à 7,5 m²/g.

5 La demande cationique du pigment obtenu, déterminée selon la méthode PDDPC précitée, est égale à 3850 µ Val/kg.

Ladite suspension entre ensuite dans la composition de la sauce de couchage à tester, composée de :

- 80 parts en sec de la suspension aqueuse de carbonate de calcium à tester,
- 10 - 5 parts en sec d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium plus grossier,
- 15 parts de kaolin délaminé,
- 9,5 parts de liant,
- 0,32 parts de carboxyméthyl cellulose,
- 0,6 part d'alcool polyvinylique,
- 15 - 0,15 part d'azurant optique, et
- 0,4 part de stéarate de calcium.

et préparée à 68 % de concentration en matière sèche, comme suit.

20 On mélange, dans un récipient contenant 20 kg d'eau et 0,125 kg d'un polyacrylate de sodium de concentration en matière sèche égale à 42 % et de viscosité intrinsèque égale à 6,2 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée, 22,5 kg d'une suspension aqueuse, à 78,2 % de concentration en matière sèche, de carbonate de calcium plus grossier commercialisé par Omya sous la dénomination HydrocarbTM 60 et 375 kg de la suspension aqueuse à tester de carbonate de calcium
25 selon l'invention obtenue précédemment à 74,7 % de concentration en matière sèche.

Le mélange des carbonates de calcium effectué, on ajoute sous une vitesse d'agitation moyenne, 52,5 kg kaolin délaminé commercialisé par Kaolin International B.V. sous la dénomination AmazonTM 88.

30

L'agitation est maintenue à vitesse moyenne pendant 15 minutes et après vérification visuelle de la présence ou non d'agglomérats, l'agitation est poursuivie jusqu'à la disparition des quelques agglomérats ou alors stoppée s'il n'y a pas d'agglomérats.

Il est alors ajouté 7,5 kg d'une solution aqueuse à 15 % de concentration, de carboxyméthyl cellulose précédemment dissoute pendant au moins 20 minutes à au moins 90°C et commercialisée par Noviant sous la dénomination CMC Finnfix™ 10.

- 5 On rajoute également 8,4 kg d'une solution aqueuse à 25 % de concentration, d'alcool polyvinylique précédemment dissout pendant au moins 20 minutes à au moins 90°C et commercialisé par Clariant sous la dénomination Mowiol™ 4-98.

- 10 Comme liant, on ajoute alors 28 kg d'une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un styrène-butadiène commercialisé par Dow Europe sous la dénomination Dow Latex DL 940 et 38,5 kg d'une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un copolymère d'ester acrylique commercialisé par BASF sous la dénomination Acronal™ S 360 D. Enfin sont ajoutés 1,9 kg d'azurant optique sous la forme d'un dérivé aqueux de 4,4-diaminostilbène-2,2-acide disulfonique commercialisé par Bayer sous le nom
- 15 Blancophor™ P ainsi que 2,8 kg d'une dispersion aqueuse à 50 % de concentration en matière sèche d'un stéarate de calcium vendu par Henkel-Nopco AS sous le nom Nopcote™ C-104.

- 20 Ces ajouts effectués, l'agitation est maintenue pendant encore 15 minutes.

- Le pH de la sauce de couchage est alors contrôlé et réglé à une valeur d'environ 9 à l'aide d'une solution de soude à 10 %.

- 25 La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est elle aussi contrôlée et réglée à une valeur d'environ 68,5 % par ajout éventuel d'eau.

- La viscosité Brookfield™ de la sauce de couchage obtenue mesurée à 32°C à l'aide du viscosimètre Brookfield™ modèle DV-II+ équipé du mobile correspondant est égale à 3600 mPa.s à 20 min⁻¹ et 1200 mPa.s à 100 min⁻¹.

- 30

La sauce de couchage obtenue sert à coucher, avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n°1, des feuilles de papier support précité à l'aide

d'une coucheuse pilote Combiblaides de la société Jagenberg GmbH équipée d'une lame de 0,457 mm d'épaisseur.

Le papier étant couché et calandré avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n°1, on détermine les valeurs de brillance 45° DIN et 75° DIN (DIN 54 502) et 75 ° TAPPI avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n°1.

Les valeurs des diverses brillances figurent dans le tableau 1 suivant.

TABLEAU 1

| | Norme utilisée | unité | Art antérieur Essai n° 1 | Invention Essai n° 2 |
|----------------------------|----------------|------------------|-----------------------------|-------------------------|
| papier couché | DIN EN ISO 536 | g/m ² | 102 | 105 |
| Brillance (75°TAPPI) OS | TAPPI | % | 75 | 80 |
| Brillance (75°TAPPI) SS | TAPPI | % | 77 | 82 |
| Brillance (75°DIN) OS | DIN 54 502 | % | 46 | 50 |
| Brillance (75°DIN) SS | DIN 54 502 | % | 48 | 54 |
| Brillance (45°DIN) OS | DIN 54 502 | % | 17 | 23 |
| Brillance (45°DIN) SS | DIN 54 502 | % | 19 | 28 |
| Rugosité (PPS) 1.0 soft OS | ISO 8791-4 | µm | 0.610 | 0.579 |
| Rugosité (PPS) 1.0 soft SS | ISO 8791-4 | µm | 0.608 | 0.530 |

OS = Surface supérieure (Oberseite)

SS = Côté de la toile ou envers (Siebseite)

La lecture du tableau permet de constater que le papier couché avec les saucages contenant les suspensions aqueuses de carbonate de calcium naturel selon l'invention montre une brillance plus élevée quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75° et

une rugosité plus faible que le papier couché avec des saucés de couchage standard de l'art antérieur.

5

Exemple 2

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un autre procédé de broyage de charges minérales. Il concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de saucés de couchage papetières, ces
10 dites saucés étant utilisées pour coucher des papiers. Cet exemple concerne aussi la mesure de la brillance des papiers obtenus.

Essai n° 3

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre la suspension de carbonate de calcium broyée de l'essai n° 1 et de granulométrie telle que 97 % en poids des
15 particules ont un diamètre inférieur à 2 µm et 81 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm mesurée au Sédigraph™ 5100.

Ladite suspension est diluée à une concentration égale à 50 % en matière sèche, puis
20 mélangée, dans un rapport 50 :6, à une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un copolymère d'ester acrylique commercialisé par BASF sous la dénomination Acronal™ S 360 D.

La sauce de couchage ainsi obtenue sert à coucher des feuilles de papier support
25 Synteape à l'aide d'une coucheuse Erichsen.

Le papier ainsi couché est ensuite calandré 4 fois à l'aide d'une calandreuse Dixon modèle 8000 dont les échantillons de papier sont coupés en format DIN A3 et sont
30 conditionnés dans une pièce climatisée et selon la norme DIN EN 20187 pour détermination des valeurs de brillance 20°, 60°, 85° ISO 2813 à l'aide du brillancemètre de laboratoire BYK-Gardner.

Les résultats obtenus sont :

Brillance à 20° = 2,25

Brillance à 60° = 28

Brillance à 85° = 84,5.

5 Essai n° 4

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 2,08 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un copolymère composé, exprimé en poids, de :

- 10 a) 8,7 % d'acide acrylique et 1,5 % d'acide méthacrylique
- b) 89,4 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :
- R₁ représente l'hydrogène
- R₂ représente l'hydrogène
- R représente le groupe méthacrylate
- R' représente le radical méthyle
- 15 avec m = p = 0 ; n = 114 ; q = 1 et (m+n+p)q = 114
- c) 0,4 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle
- R représente le groupe méthacrylate
- A représente le radical propyle
- B représente le radical méthyle

20 de viscosité intrinsèque égale à 20,7 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée, pour obtenir à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15 µm, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie

25 telle que 81 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm mesurée au Sédigraph™ 5100.

 Pour ce faire, on utilise un broyeur du type Dyno-Mill™ à cylindre fixe et impulseur tournant, dont le corps broyant est constitué par des billes à base de zirconium de

30 diamètre compris dans l'intervalle 0,6 millimètre à 1 millimètre.

Le volume total occupé par le corps broyant est de 1000 centimètres cubes tandis que sa masse est de 2700 g.

La chambre de broyage a un volume de 1400 centimètres cubes.

La vitesse circonférentielle du broyeur est de 10 mètres par seconde.

La suspension de pigment est recyclée à raison de 40 litres par heure.

- 5 La sortie du Dyno-Mill™ est munie d'un séparateur de mailles 200 microns permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyant.

La température lors de chaque essai de broyage est maintenue à environ 60°C.

- 10 A la fin du broyage, la concentration en matière sèche finale est égale à 74,7 % et la viscosité Brookfield™ de la suspension est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield™ type RVT, à une température de 23°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

- 15 On obtient une valeur de viscosité Brookfield™ égale à 712 mPa.s.

- Après un temps de repos de 7 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield™ de la suspension est mesurée par introduction, dans le flacon non agité, du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield™ type RVT, à une température de 23°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute. On obtient une valeur de 2240 mPa.s qui constitue la valeur de viscosité Brookfield™ appelée viscosité Brookfield™ AVAG (avant agitation).
- 20

- Les mêmes mesures de viscosité Brookfield™ sont également effectuées une fois le flacon agité pendant 5 minutes et constituent les résultats de viscosité APAG (après agitation). On obtient 686 mPa.s.
- 25

- Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la demande cationique du pigment obtenu.
- 30

Cette dernière, déterminée selon la méthode PDDPC précitée, est égale à 7050 μ Val/kg.

La suspension aqueuse de carbonate de calcium ainsi obtenue est alors diluée à 50 % puis mélangée, à une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un copolymère d'ester acrylique commercialisé par BASF sous la dénomination Acronal™ S 360 D, dans les mêmes conditions et le même rapport que l'essai n° 3 afin de former une sauce de couchage qui est couchée sur le même papier support que celui de l'essai n° 3.

Les valeurs de brillance 20°, 60°, 85° ISO 2813 sont effectuées, à l'aide du brillancemètre de laboratoire BYK-Gardner, après un quadruple calandrage effectué dans les mêmes conditions et avec le même matériel que dans l'essai n° 3.

10

Les résultats obtenus sont :

Brillance à 20° = 4,25

Brillance à 60° = 44

Brillance à 85° = 87,5.

15

Essai n° 5

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 2,02 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un copolymère composé, exprimé en poids, de :

20

a) 8,7 % d'acide acrylique et 1,5 % d'acide méthacrylique

b) 89,5 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

25

R' représente le radical méthyle

avec $m = p = 0$; $n = 114$; $q = 1$ et $(m+n+p)q = 114$

c) 0,4 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle

R représente le groupe vinyle

A est absent

30

B représente le radical méthyle

de viscosité intrinsèque égale à 20,4 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée, pour obtenir à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre

médian de 15 μm , une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle que 83 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm mesurée au Sédigraph™ 5100.

5

Pour ce faire, on utilise le même équipement et le même mode opératoire de broyage pour obtenir la suspension aqueuse de carbonate de calcium.

10 Les résultats de concentration en matière sèche et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode que l'essai n°4 sont les suivants :

Concentration en matière sèche = 74,3 %

Viscosité (T_0) = 613 mPa.s

Viscosité AVAG ($T_{7 \text{ jours}}$) = 3030 mPa.s

15 Viscosité APAG ($T_{7 \text{ jours}}$) = 650 mPa.s

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la demande cationique du pigment obtenu.

20 Cette dernière, déterminée selon la méthode PDDPC précitée, est égale à 7180 $\mu\text{Val/kg}$.

25 La suspension aqueuse de carbonate de calcium ainsi obtenue est alors diluée à 50 % puis mélangée, à une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un copolymère d'ester acrylique commercialisé par BASF sous la dénomination Acronal™ S 360 D, dans les mêmes conditions et le même rapport que l'essai n° 3 afin de former une sauce de couchage qui est couchée sur le même papier support que celui de l'essai n° 3.

30 Les valeurs de brillance 20°, 60°, 85° ISO 2813 sont effectuées, à l'aide du brillancemètre de laboratoire BYK-Gardner, après un quadruple calandrage effectué dans les mêmes conditions et avec le même matériel que dans l'essai n° 3.

Les résultats obtenus sont :

Brillance à 20° = 4,25

Brillance à 60° = 46

Brillance à 85° = 89.

5

Essai n° 6

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 2,08 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un copolymère composé, exprimé en poids, de :

- 10 a) 8,7 % d'acide acrylique et 1,5 % d'acide méthacrylique
 b) 87,0 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

15

avec $m = p = 0$; $n = 114$; $q = 1$ et $(m+n+p)q = 114$

- c) 3,0 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle

R représente le groupe méthacrylate

A représente le groupe propyle

B représente le radical méthyle

20

de viscosité intrinsèque égale à 23,2 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée, pour obtenir à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15 μm , une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie
25 telle que 81 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm mesurée au Sédigraph™ 5100.

Pour ce faire, on utilise le même équipement et le même mode opératoire de broyage pour obtenir la suspension aqueuse de carbonate de calcium.

30

Les résultats de concentration en matière sèche et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode que l'essai n°4 sont les suivants :

Concentration en matière sèche = 77,0 %

Viscosité (T_0) = 648 mPa.s

Viscosité AVAG ($T_{7 \text{ jours}}$) = 2840 mPa.s

Viscosité APAG ($T_{7 \text{ jours}}$) = 747 mPa.s

- 5 Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la demande cationique du pigment obtenu.

Cette dernière, déterminée selon la méthode PDDPC précitée, est égale à 6900 μ Val/kg.

10

La suspension aqueuse de carbonate de calcium ainsi obtenue est alors diluée à 50 % puis mélangée, à une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un copolymère d'ester acrylique commercialisé par BASF sous la dénomination Acronal™ S 360 D, dans les mêmes conditions et le même rapport que l'essai n° 3 afin de former une sauce de couchage qui est couchée sur le même papier support que celui de l'essai n° 3.

15

Les valeurs de brillance 20°, 60°, 85° ISO 2813 sont effectuées, à l'aide du brillancemètre de laboratoire BYK-Gardner, après un quadruple calandrage effectué dans les mêmes conditions et avec le même matériel que dans l'essai n° 3.

- 20 Les résultats obtenus sont :

Brillance à 20° = 3,75

Brillance à 60° = 43

Brillance à 85° = 88,5.

25

Essai n° 7

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 2,08 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un copolymère composé, exprimé en poids, de :

30

a) 8,7 % d'acide acrylique et 1,5 % d'acide méthacrylique

b) 87,0 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $m = p = 0$; $n = 114$; $q = 1$ et $(m+n+p)q = 114$

c) 3,0 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle

R représente le groupe vinyle

A est absent

B représente le radical méthyle

5

10

de viscosité intrinsèque égale à 20,0 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée, pour obtenir à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15 μm , une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle que 83 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm mesurée au Sédigraph™ 5100.

15

Pour ce faire, on utilise le même équipement et le même mode opératoire de broyage pour obtenir la suspension aqueuse de carbonate de calcium.

Les résultats de concentration en matière sèche et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode que l'essai n°4 sont les suivants :

Concentration en matière sèche = 74,3 %

20

Viscosité (T_0) = 808 mPa.s

Viscosité AVAG ($T_{7 \text{ jours}}$) = 3000 mPa.s

Viscosité APAG ($T_{7 \text{ jours}}$) = 802 mPa.s

25

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la demande cationique du pigment obtenu.

Cette dernière, déterminée selon la méthode PDDPC précitée, est égale à 7710 $\mu\text{Val/kg}$.

30

La suspension aqueuse de carbonate de calcium ainsi obtenue est alors diluée à 50 % puis mélangée, à une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un copolymère d'ester acrylique commercialisé par BASF sous la dénomination Acronal™ S 360 D, dans

les mêmes conditions et le même rapport que l'essai n° 3 afin de former une sauce de couchage qui est couchée sur le même papier support que celui de l'essai n° 3.

5 Les valeurs de brillance 20°, 60°, 85° ISO 2813 sont effectuées, à l'aide du brillancemètre de laboratoire BYK-Gardner, après un quadruple calandrage effectué dans les mêmes conditions et avec le même matériel que dans l'essai n° 3.

Les résultats obtenus sont :

Brillance à 20° = 5,0

10 Brillance à 60° = 46

Brillance à 85° = 90,5.

Essai n° 8

15 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre la suspension de carbonate de calcium vendue par la société Omya sous le nom Hydrocarb™90ME.

La valeur de brillance 75° TAPPI est alors mesurée à l'aide du brillance-mètre de laboratoire après couchage mais sans aucun calandrage.

20

Le résultat obtenu est Brillance 75° TAPPI = 27,3.

Essai n° 9

25 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1,21 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un copolymère composé, exprimé en poids, de :

a) 6,0 % d'acide acrylique et 1,7 % d'acide méthacrylique

b) 87,2 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R₁ représente l'hydrogène

30

R₂ représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $m = p = 0$; $n = 113$; $q = 1$ et $(m+n+p)q = 113$

et 5,0 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacryluréthane

5 R' représente le radical méthyle

avec $m = p = 0$; $n = 113$; $q = 1$ et $(m+n+p)q = 113$

c) 0,1 % d'acrylate d'éthyle,

10 de viscosité intrinsèque égale à 32,1 ml/g selon la méthode dite méthode de visco.
intrinsèque précitée, pour obtenir à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre
médian de 15 μm , une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une
concentration en matière sèche égale à environ 76 % en poids et ayant une
granulométrie telle que 91 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm
15 mesurée au Sédigraph™ 5100.

Pour ce faire, on utilise le même équipement et le même mode opératoire de broyage
pour obtenir la suspension aqueuse de carbonate de calcium.

Les résultats de concentration en matière sèche et de viscosité Brookfield™ (T_0)
20 obtenus avec la même méthode que l'essai n°4 sont les suivants :

Concentration en matière sèche = 74,7 %

Viscosité (T_0) = 295 mPa.s

25 La suspension aqueuse de carbonate de calcium ainsi obtenue est alors diluée à 50 %
puis mélangée, à une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un copolymère d'ester
acrylique commercialisé par BASF sous la dénomination Acronal™ S 360 D, dans
les mêmes conditions et le même rapport que l'essai n° 3 afin de former une sauce de
couchage qui est couchée sur le même papier support que celui de l'essai n° 3.

30 Les valeurs de brillance 75° TAPPI sont effectuées, à l'aide du brillance-mètre de
laboratoire BYK-Gardner, sans calandrage effectué dans les mêmes conditions et
avec le même matériel que dans l'essai n° 3.

Le résultat obtenu est :

Brillance 75° TAPPI = 46,3.

5 Essai n° 10

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1,60 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un copolymère composé, exprimé en poids, de :

- a) 11,8 % d'acide acrylique et 16,1 % d'acide méthacrylique
- b) 69,1 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

10

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $m = p = 0$; $n = 113$; $q = 1$ et $(m+n+p)q = 113$

15

et de 3,0 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente le radical méthyle

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylamide

R' représente le radical méthyle

20

avec $m = 3$; $p = 0$; $n = 9$; $q = 1$ et $(m+n+p)q = 12$,

de viscosité intrinsèque égale à 61,1 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée, pour obtenir à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15 μm , une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une

25 concentration en matière sèche égale à 76 % en poids et ayant une granulométrie telle que 92 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm mesurée au Sédigraph™ 5100.

30

Pour ce faire, on utilise le même équipement et le même mode opératoire de broyage pour obtenir la suspension aqueuse de carbonate de calcium.

Les résultats de concentration en matière sèche et de viscosité Brookfield™ (T_0) obtenus avec la même méthode que l'essai n°4 sont les suivants :

Concentration en matière sèche = 76,0 %

Viscosité (T_0) = 610 mPa.s

5 La suspension aqueuse de carbonate de calcium ainsi obtenue est alors diluée à 50 % puis mélangée, à une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un copolymère d'ester acrylique commercialisé par BASF sous la dénomination Acronal™ S 360 D, dans les mêmes conditions et le même rapport que l'essai n° 3 afin de former une sauce de couchage qui est couchée sur le même papier support que celui de l'essai n° 3.

10 Les valeurs de brillance 75° TAPPI sont effectuées, à l'aide du brillancemètre de laboratoire BYK-Gardner, sans calandrage effectué dans les mêmes conditions et avec le même matériel que dans l'essai n° 3.

Le résultat obtenu est :

15 Brillance 75° TAPPI = 50,0.

La lecture des résultats de brillance des essais n° 3 à 7 permet de constater que le papier couché avec les sauces de couchages contenant les suspensions aqueuses de carbonate de calcium selon l'invention montre une brillance plus élevée quel que soit
20 l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75° que le papier couché avec des sauces de couchage standard de l'art antérieur.

La lecture des résultats de brillance des essais n° 8 à 10 permet de constater que le
25 papier couché avec les sauces de couchages contenant les suspensions aqueuses de carbonate de calcium selon l'invention montre une brillance plus élevée même pour un papier non calandré.

30 Exemple 3

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un procédé de dispersion de charges minérales, et plus particulièrement de carbonate de calcium. Il concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication

de sauces papetières, ces dites sauces étant utilisées pour coucher des papiers. Cet exemple concerne aussi la mesure de la brillance des papiers ainsi obtenus.

5 Dans les essais correspondant à cet exemple, on commence par disperser une suspension de matières minérales, selon une des méthodes bien connues de l'homme du métier.

10 La viscosité desdites suspensions est déterminée par la mise en œuvre du même mode opératoire et le même matériel que ceux utilisés dans l'exemple 2.

Lesdites suspensions entrent ensuite dans la composition des sauces de couchage.

Dans cet exemple, chacune des sauces de couchage est réalisée par la mise en œuvre du même mode opératoire et le même matériel que ceux utilisés dans l'exemple 2.

15 On mesure enfin la brillance de la feuille de papier couché et calandré, par la mise en œuvre du même mode opératoire et du même matériel que ceux utilisés dans l'exemple 2.

20 Essai n° 11

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,49 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un polyacrylate neutralisé de magnésium et de sodium de viscosité intrinsèque égale à 7,8 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée, pour disperser dans l'eau et à une concentration en
25 matière sèche égale à 72,2 %, un carbonate de calcium de granulométrie telle que 96 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm et 74 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm mesuré au Sédigraph™ 5100.

Les résultats obtenus sont :

30 Brillance à 20° = 2,70

Brillance à 60° = 32

Brillance à 85° = 86.

Essai n° 12

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, selon le même mode opératoire que l'essai précédent, 0,77 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère de l'essai n° 2 selon l'invention.

5

Les résultats obtenus sont :

Brillance à 20° = 3,25

Brillance à 60° = 42

Brillance à 85° = 87.

10

Essai n° 13

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, selon le même mode opératoire que l'essai précédent, 0,87 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère de l'essai n° 6 selon l'invention.

15

Les résultats obtenus sont :

Brillance à 20° = 2,75

Brillance à 60° = 36

20

Brillance à 85° = 86,5.

La lecture des résultats de brillance des essais n° 11 à 13 permet de constater que le papier couché avec les sauces de couchages contenant les suspensions aqueuses de carbonate de calcium selon l'invention montre une brillance plus élevée que le papier couché avec des sauces de couchage standard de l'art antérieur.

25

Exemple 4

30

Cet exemple illustre un procédé de fabrication de sauce de couchage et concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention comme additifs dans la suspension de matières minérales entrant dans la fabrication de sauces de couchage papetières. Cet

exemple concerne aussi la mesure de la brillance des papiers ainsi obtenus. Cet exemple a enfin pour objet d'illustrer l'efficacité de copolymères selon l'invention comme activateur de brillance des papiers couchés.

5

Essai n° 14

Cet essai est un essai témoin qui illustre une sauce de couchage ne mettant en oeuvre aucun ajout d'additif dans la suspension de charges minérales.

- 10 Ainsi, réalise t'on, la sauce de couchage en mélangeant tout d'abord une suspension de carbonate de calcium commercialisée par la société OMYA sous le nom Covercarb™ 75ME, et une suspension de kaolin commercialisée par la société HUBER sous le nom Hydragloss™ 90 correspondant à 100 parts en poids de pigment sec composé de 70 parts de carbonate de calcium et de 30 parts de kaolin, puis en
- 15 ajoutant successivement pour ces 100 parts :
- la quantité d'eau nécessaire à l'obtention d'une suspension de concentration en matière sèche égale à 60 %,
 - 1 part exprimée en poids sec d'alcool polyvinylique vendu sous le nom Mowiol™ 4-98 par la société CLARIANT,
 - 20 - 1 part exprimée en poids sec de carboxyméthyl cellulose vendu sous le nom Finnfix® 10 par la société NOVIANT,
 - 12 parts exprimées en poids sec d'un latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW CHEMICAL sous le nom de DL966™ ,
 - et 0,8 part en poids en l'état d'azurant optique Blancophor P™ commercialisé par la
 - 25 société BAYER.

Ces ajouts effectués, l'agitation est maintenue pendant encore 15 minutes.

- 30 Le pH de la sauce de couchage est alors contrôlé et réglé à une valeur de 8,6 à l'aide d'une solution de soude à 10 %.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est elle aussi contrôlée et réglée à une valeur de 59,8 % par ajout éventuel d'eau.

La viscosité Brookfield™ de la sauce de couchage obtenue mesurée à 32°C à l'aide du viscosimètre Brookfield™ modèle RVT équipé du mobile correspondant est égale à 7020 mPa.s à 10 t/min et 1240 mPa.s à 100 t/min.

- 5 On utilise ensuite cette sauce de couchage pour coucher une feuille de papier de dimensions 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 96 g/m² au moyen d'une coucheuse de laboratoire K-Coater.

- 10 Cette feuille de papier est ainsi couchée à 10 g/m² puis sécher dans une étuve non ventilée pendant 5 minutes à 50 °C.

- Le papier ainsi couché est ensuite calandré en 2 passages à l'aide d'une calandreuse de laboratoire Ramisch type RK22HU à une température de 80°C et sous une pression de 40 bars.

- 15 Les échantillons de papier calandré sont ensuite coupés en format DIN A3 et conditionnés dans une pièce climatisée selon la norme DIN EN 20187 pour en déterminer la valeur de brillance 75° TAPPI selon Lehmann à l'aide du brillancemètre de laboratoire BYK-Gardner.

- 20 Le résultat obtenu est :
Brillance à 75° TAPPI = 70,6.

25 Essai n° 15

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre une sauce de couchage contenant un copolymère selon l'invention ajouté dans la suspension de charges minérales.

- 30 Ainsi, réalise t'on, la sauce de couchage en mélangeant tout d'abord une suspension de carbonate de calcium commercialisée par la société OMYA sous le nom Covercarb™ 75ME, et une suspension de kaolin commercialisée par la société HUBER sous le nom Hydragloss™ 90 correspondant à 100 parts en poids de pigment

sec composé de 70 parts de carbonate de calcium et de 30 parts de kaolin, puis en ajoutant successivement pour ces 100 parts :

- 0,35 part en poids sec du copolymère selon l'invention,

5 le dit copolymère étant neutralisé par la soude et étant constitué de :

a) 5,9 % d'acide acrylique et 1,6 % d'acide méthacrylique

b) 92,5 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

10 R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $m = p = 0$; $n = 113$; $q = 1$ et $(m+n+p)q = 113$,

et ayant une viscosité intrinsèque égale à 21,0 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée,

15 - la quantité d'eau nécessaire à l'obtention d'une suspension de concentration en matière sèche égale à 60 %,

- 1 part exprimée en poids sec d'alcool polyvinylique vendu sous le nom Mowiol™ 4-98 par la société CLARIANT,

20 - 1 part exprimée en poids sec de carboxyméthyl cellulose vendu sous le nom Finnfix® 10 par la société NOVIANT,

- 12 parts exprimées en poids sec d'un latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW CHEMICAL sous le nom de DL966™,

- et 0,8 part en poids en l'état d'azurant optique Blancophor P™ commercialisé par la société BAYER.

25

Ces ajouts effectués, l'agitation est maintenue pendant encore 15 minutes.

Le pH de la sauce de couchage est alors contrôlé et réglé à une valeur de 8,6 à l'aide d'une solution de soude à 10 %.

30

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est elle aussi contrôlée et réglée à une valeur de 59,8 % par ajout éventuel d'eau.

La viscosité Brookfield™ de la sauce de couchage obtenue mesurée à 32°C à l'aide du viscosimètre Brookfield™ modèle RVT équipé du mobile correspondant est égale à 9340 mPa.s à 10 t/min et 1640 mPa.s à 100 t/min.

- 5 On utilise ensuite cette sauce de couchage pour coucher une feuille de papier de dimensions 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 96 g/m² au moyen d'une coucheuse de laboratoire K-Coater selon le même mode opératoire et avec le même matériel que dans l'essai n° 14.
- 10 Le papier ainsi couché est ensuite calandré selon le même mode opératoire et avec le même matériel que dans l'essai n° 14.

La valeur de brillance 75° TAPPI selon Lehmann à l'aide du brillancemètre de laboratoire BYK-Gardner est égale à 72,7.

15

Essai n° 16

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre une sauce de couchage contenant un copolymère selon l'invention ajouté dans la suspension de charges minérales.

20

Ainsi, réalise t'on, la sauce de couchage en mélangeant tout d'abord une suspension de carbonate de calcium commercialisée par la société OMYA sous le nom Covercarb™ 75ME, et une suspension de kaolin commercialisée par la société HUBER sous le nom Hydragloss™ 90 correspondant à 100 parts en poids de pigment sec composé de 70 parts de carbonate de calcium et de 30 parts de kaolin, puis en ajoutant successivement pour ces 100 parts :

25

- 0,70 part en poids sec du même copolymère selon l'invention que celui mis en œuvre dans l'essai précédent,
- la quantité d'eau nécessaire à l'obtention d'une suspension de concentration en matière sèche égale à 60 %, 30
- 1 part exprimée en poids sec d'alcool polyvinylique vendu sous le nom Mowiol™ 4-98 par la société CLARIANT,

- 1 part exprimée en poids sec de carboxyméthyl cellulose vendu sous le nom Finnfix® 10 par la société NOVIANT,
- 12 parts exprimées en poids sec d'un latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW CHEMICAL sous le nom de DL966™,
- 5 - et 0,8 part en poids en l'état d'azurant optique Blancophor P™ commercialisé par la société BAYER.

Ces ajouts effectués, l'agitation est maintenue pendant encore 15 minutes.

- 10 Le pH de la sauce de couchage est alors contrôlé et réglé à une valeur de 8,6 à l'aide d'une solution de soude à 10 %.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est elle aussi contrôlée et réglée à une valeur de 59,8 % par ajout éventuel d'eau.

- 15 La viscosité Brookfield™ de la sauce de couchage obtenue mesurée à 32°C à l'aide du viscosimètre Brookfield™ modèle RVT équipé du mobile correspondant est égale à 10000 mPa.s à 10 t/min et 1760 mPa.s à 100 t/min.

- 20 On utilise ensuite cette sauce de couchage pour coucher une feuille de papier de dimensions 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 96 g/m² au moyen d'une coucheuse de laboratoire K-Coater selon le même mode opératoire et avec le même matériel que dans l'essai n° 14.

- 25 Le papier ainsi couché est ensuite calandré selon le même mode opératoire et avec le même matériel que dans l'essai n° 14.

La valeur de brillance 75° TAPPI selon Lehmann à l'aide du brillancemètre de laboratoire BYK-Gardner est égale à 73,5.

- 30 La lecture des résultats de brillance des essais n° 14 à 16 permet de constater que le papier couché avec les sauces de couchages contenant les suspensions aqueuses de

carbonate de calcium additivées selon l'invention montre une brillance plus élevée que le papier couché avec des sauces de couchage standard.

5 **Exemple 5**

Cet exemple illustre un procédé de fabrication de sauce de couchage et concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention comme additifs dans la fabrication de sauces de couchage papetières. Cet exemple concerne aussi la mesure de la brillance
10 des papiers ainsi obtenus. Cet exemple a enfin pour objet d'illustrer l'efficacité de copolymères selon l'invention comme activateur de brillance des papiers couchés.

Pour ce faire, l'essai n° 14 sert également de témoin, l'essai n° 17 suivant illustrant l'invention.

15

Pour ce faire, on réalise la sauce de couchage en mélangeant tout d'abord une suspension de carbonate de calcium commercialisée par la société OMYA sous le nom Covercarb™ 75ME, et une suspension de kaolin commercialisée par la société HUBER sous le nom Hydragloss™ 90 correspondant à 100 parts en poids de pigment
20 sec composé de 70 parts de carbonate de calcium et de 30 parts de kaolin, puis en ajoutant successivement pour ces 100 parts:

- la quantité d'eau nécessaire à l'obtention d'une suspension de concentration en matière sèche égale à 60 %,
- 1 part exprimée en poids sec d'alcool polyvinylique vendu sous le nom Mowiol™
25 4-98 par la société CLARIANT,
- 1 part exprimée en poids sec de carboxyméthyl cellulose vendu sous le nom Finnfix® 10 par la société NOVIANT,
- 12 parts exprimées en poids sec d'un latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW CHEMICAL sous le nom de DL966™
- 30 - 1,0 part en poids sec du même copolymère selon l'invention que celui mis en œuvre dans l'essai précédent,
- et 0,8 part en poids en l'état d'azurant optique Blancophor P™ commercialisé par la société BAYER.

Ces ajouts effectués, l'agitation est maintenue pendant encore 15 minutes.

Le pH de la sauce de couchage est alors contrôlé et réglé à une valeur de 8,6 à l'aide d'une solution de soude à 10 %.

5

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est elle aussi contrôlée et réglée à une valeur de 59,8 % par ajout éventuel d'eau.

10

La viscosité Brookfield™ de la sauce de couchage obtenue mesurée à 32°C à l'aide du viscosimètre Brookfield™ modèle RVT équipé du mobile correspondant est égale à 1250 mPa.s à 10 t/min et 340 mPa.s à 100 t/min.

15

On utilise ensuite cette sauce de couchage pour coucher une feuille de papier de dimensions 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 96 g/m² au moyen d'une coucheuse de laboratoire K-Coater selon le même mode opératoire et avec le même matériel que dans l'essai n° 14.

20

Le papier ainsi couché est ensuite calandré selon le même mode opératoire et avec le même matériel que dans l'essai n° 14.

La valeur de brillance 75° TAPPI selon Lehmann à l'aide du brillancemètre de laboratoire BYK-Gardner est égale à 73,0.

25

La lecture des résultats de brillance des essais n° 14 et 17 permet de constater que le papier couché avec les sauces de couchages contenant le copolymère selon l'invention utilisé comme additif de la sauce de couchage montre une brillance plus élevée que le papier couché avec une sauce de couchage standard.

30

Exemple 6

Cet exemple illustre une composition de peinture contenant le copolymère selon l'invention et concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention comme

activateur de brillant d'une peinture. Cet exemple concerne aussi la mesure de la brillance de la peinture obtenue.

5 Pour ce faire, on prépare les peintures glycéro en mélangeant successivement les composés suivants, exprimés en poids sec :

- 240,0 grammes de Synolac™ 6868 WL 75 (alkyde long en huile de Cray Valley)
- 20,0 grammes de white spirit BT
- 240,0 grammes de RL 60 (dioxyde de titane de Millenium)
- 10 - 240,0 grammes de la suspension de carbonate de calcium à tester
- 190,0 grammes de Synolac™ 6868 WL 75 (alkyde long en huile de Cray Valley)
- 3,5 grammes d'un siccatif (Octa Soligen 69 de Borchers)
- 20, 0 grammes de white spirit BT
- 3,5 grammes d'un siccatif (Octa Soligen Calcium 10 de Borchers)
- 15 - 20, 0 grammes de white spirit BT
- 2 grammes d'antipeau (Borchinox M2 de Borchers)
- 21,0 grammes de white spirit BT.

20 Ces formulations de peinture effectuées, on en détermine la valeur de la brillance à 20° en opérant comme suit, à savoir que pour chaque peinture, deux applications sont faites sur carte contraste Leneta à la cale à 150 µm humide. Les applications sont répétées à 24 heures et 1 mois après fabrication.

25 Les mesures sont ensuite réalisées après 7 jours et 1 mois de vieillissement.

L'appareil utilisé est un brillance-mètre Minolta MultiGloss 268 sous un angle de 20°. Chaque valeur notée est la moyenne calculée sur les 2 cartes avec 5 points par carte.

30 Essai n° 18

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une suspension de carbonate de calcium broyée à l'aide d'un polyacrylate de sodium de l'art antérieur.

On obtient les valeurs suivantes :

- Brillance sous 20° 7 jours (application à 24h) = 59
- Brillance sous 20° 1 mois (application à 24h) = 45
- 5 - Brillance sous 20° 7 jours (application à 1 mois) = 67
- Brillance sous 20° 1 mois (application à 1 mois) = 53.

Essai n° 19

10 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre une suspension de carbonate de calcium broyée à l'aide d'un copolymère selon l'invention,

le dit copolymère étant neutralisé par la triéthanolamine et étant constitué de :

- a) 45,1 % d'acide acrylique et 0,55 % d'acide méthacrylique
- b) 11,75 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

- 15 R_1 représente l'hydrogène
- R_2 représente l'hydrogène
- R représente le groupe méthacrylate
- R' représente un radical alkyle à 15 atomes de carbone
- avec $m=0$, $p=0$, $q=1$ et $n = 50$,
- 20 c) 42,6 % d'acrylamide.

On obtient les valeurs suivantes :

- Brillance sous 20° 7 jours (application à 24h) = 65
- Brillance sous 20° 1 mois (application à 24h) = 55
- 25 - Brillance sous 20° 7 jours (application à 1 mois) = 71
- Brillance sous 20° 1 mois (application à 1 mois) = 58.

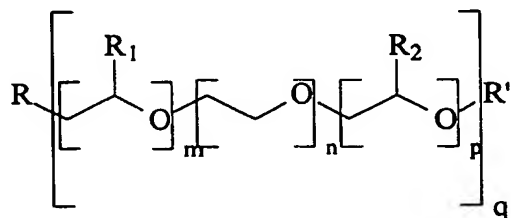
La lecture des résultats des essais n° 18 et n° 19 permet de constater l'efficacité du copolymère selon l'invention comme activateur de brillance.

REVENDICATIONS

1- Utilisation d'un copolymère faiblement ionique et hydrosoluble comme activateur de brillance quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75° caractérisée en ce que ledit copolymère dispose d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique et en ce que ledit copolymère a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. intrinsèque ».

10

2- Utilisation d'un copolymère faiblement ionique et hydrosoluble comme activateur de brillance quel que soit l'angle de vision, selon la revendication 1 caractérisée en ce que ledit copolymère se compose d'au moins un monomère de formule (I) :



15 dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les

25

acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- 5 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

et en ce que ledit copolymère a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à
10 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. intrinsèque. »

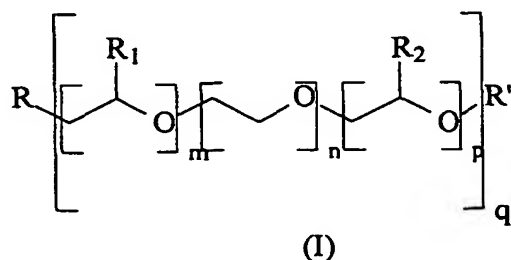
3- Utilisation d'un copolymère faiblement ionique et hydrosoluble comme activateur de brillance quel que soit l'angle de vision, selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que ledit copolymère se compose :

15

a) d'au moins un monomère anionique et à fonction carboxylique ou dicarboxylique ou phosphorique ou sulfonique ou leur mélange,

20

b) d'au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 25 - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,

- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone.

15

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organosililé ou organofluoré, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

20

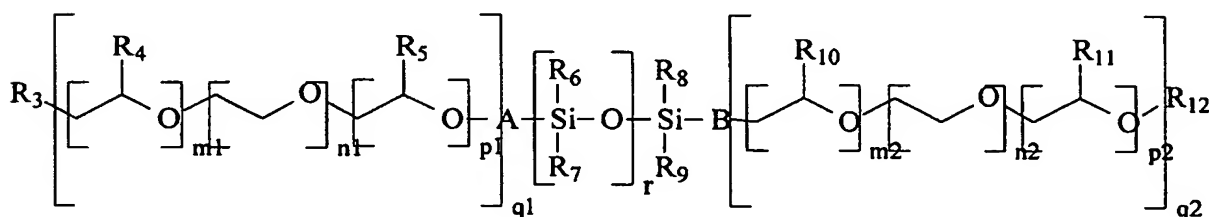
25

30

- d) éventuellement d'au moins un monomère possédant au moins deux insaturations éthyléniques appelé monomère réticulant,
le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %, et en ce que ledit copolymère a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. intrinsèque ».

4- Utilisation d'un copolymère faiblement ionique et hydrosoluble comme activateur de brillance quel que soit l'angle de vision, selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le monomère organosililé est choisi parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

avec formule (IIa)



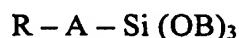
dans laquelle :

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ et $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,
- R₃ représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers

allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R_4 , R_5 , R_{10} et R_{11} , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 5 - R_6 , R_7 , R_8 et R_9 , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R_{12} représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent
10 alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)

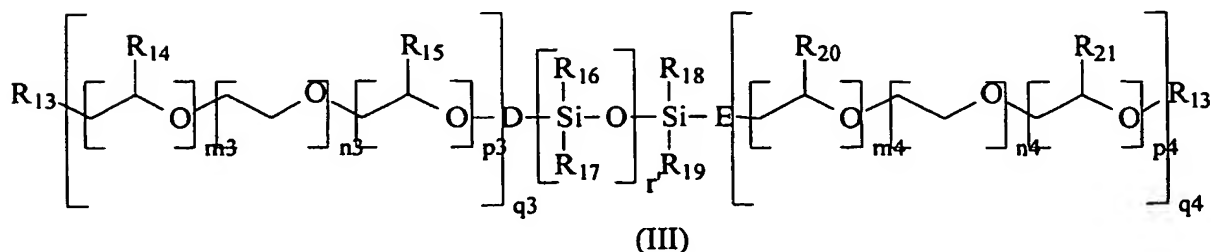


15 dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les
20 acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un
25 radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

et en ce que le monomère réticulant est choisi dans le groupe constitué par le
30 diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers

allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



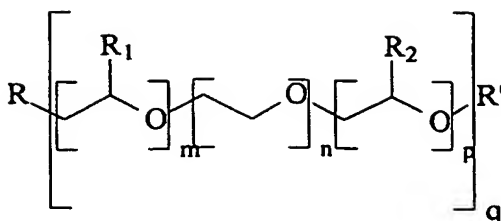
5 dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
 - n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
 - q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ et $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
 - r' représente un nombre tel que $1 \leq r' \leq 200$,
 - R₁₃ représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
 - R₁₄, R₁₅, R₂₀ et R₂₁, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
 - R₁₆, R₁₇, R₁₈ et R₁₉, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
 - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

et en ce que ledit copolymère a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. intrinsèque ».

- 5 5- Utilisation d'un copolymère faiblement ionique et hydrosoluble comme activateur de brillance quel que soit l'angle de vision, selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que ledit copolymère est constitué, exprimé en poids :

- 10 a) de 2 % à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C₁ à C₄ des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou à fonction dicarboxylique choisi
15 parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou à fonction sulfonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique,
20 le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore à fonction phosphorique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le
25 phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore à fonction phosphonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,
- 30 b) de 2 à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

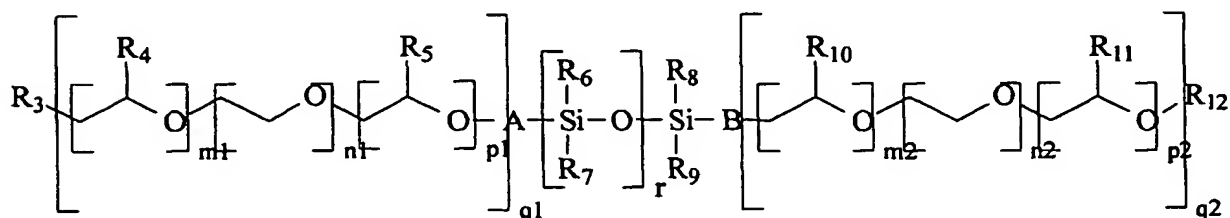
- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R_2 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone.

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

c) de 0 % à 50 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl]

acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organofluoré, ou encore d'au moins un monomère organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

avec formule (IIa)



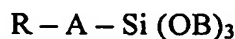
dans laquelle :

- 20 - m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ et $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- 25 - r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,
- R3 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique,

5 vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R_4 , R_5 , R_{10} et R_{11} , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R_6 , R_7 , R_8 et R_9 , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R_{12} représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone;
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

15 avec formule (IIb)

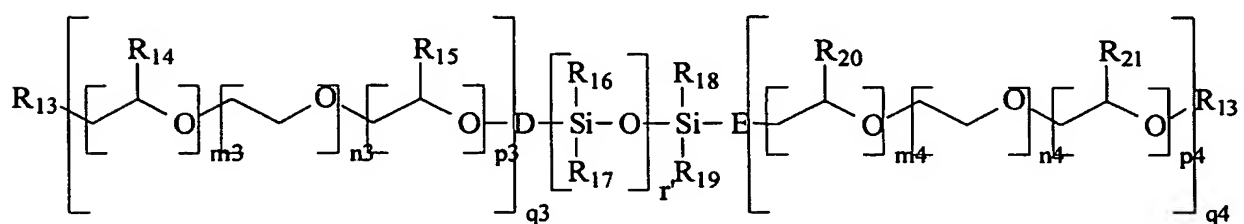


dans laquelle :

- 20 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 25 - A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 30 - B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

- d) de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



(III)

dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ et $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' représente un nombre tel que $1 \leq r' \leq 200$,
- R₁₃ représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R₁₄, R₁₅, R₂₀ et R₂₁, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

- R_{16} , R_{17} , R_{18} et R'_{19} , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
 - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent
- 5 alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %

10 et en ce que ledit copolymère a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. intrinsèque ».

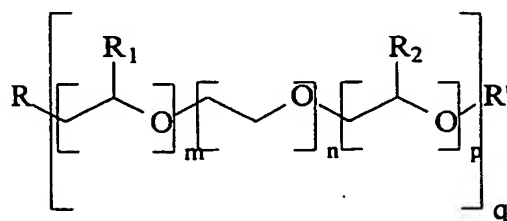
15 6- Utilisation d'un copolymère faiblement ionique et hydrosoluble comme activateur de brillance quel que soit l'angle de vision, selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que ledit copolymère est sous sa forme acide ou partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou disposant d'une fonction neutralisante polyvalente tels que pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe

20 constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'amino méthyl propanol, la morpholine ou bien encore pour la fonction polyvalente ceux

25 choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée.

30 7- Activateur de brillance quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75° caractérisé en ce qu'il est un copolymère hydrosoluble, de préférence faiblement ionique et hydrosoluble, disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique.

8- Activateur de brillance quel que soit l'angle de vision selon la revendication 7 caractérisé en ce qu'il est un copolymère hydrosoluble, de préférence faiblement ionique et hydrosoluble, composé d'au moins un monomère de formule (I) :



5 dans laquelle :

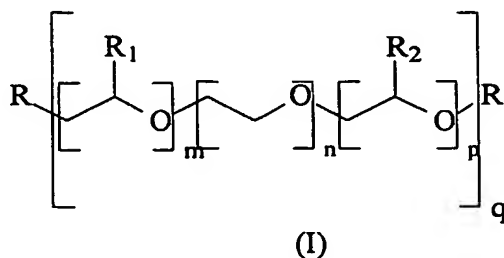
- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 10 - q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable,
- 15 appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers
- 20 allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement
- 25 un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone

et en ce qu'il est un copolymère de viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. Intrinsèque ».

9- Activateur de brillance quel que soit l'angle de vision selon l'une des revendications 7 ou 8 caractérisé en ce qu'il est un copolymère hydrosoluble, de préférence faiblement ionique et hydrosoluble, composé :

5 a) d'au moins un monomère anionique et à fonction carboxylique ou dicarboxylique ou sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange,

10 b) d'au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :



dans laquelle :

- 15 - m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 20 - q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 25 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers

allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

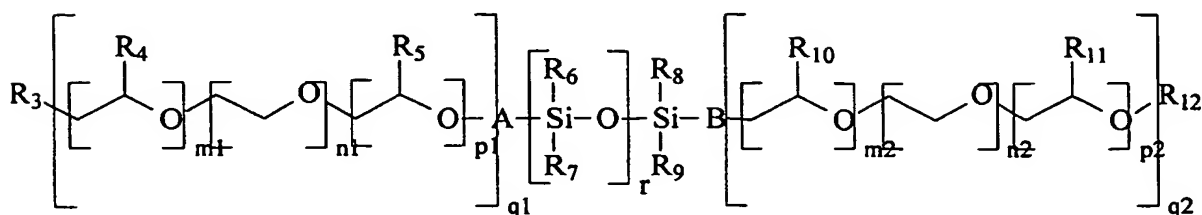
c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organosililé ou organofluoré, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

d) éventuellement d'au moins un monomère possédant au moins deux insaturations éthyléniques appelé monomère réticulant,

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %, et en ce que ledit copolymère a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. Intrinsèque ».

10- Activateur de brillancé quel que soit l'angle de vision selon l'une des revendications 7 à 9 caractérisé en ce que le monomère organosililé est choisi parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

5 avec formule (IIa)



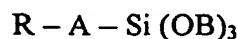
dans laquelle :

- m_1 , p_1 , m_2 et p_2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 10 - n_1 et n_2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q_1 et q_2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$ et $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$,
- r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,
- 15 - R_3 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers
- 20 - allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R_4 , R_5 , R_{10} et R_{11} , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 25 - R_6 , R_7 , R_8 et R_9 , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R_{12} représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,

- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)

5



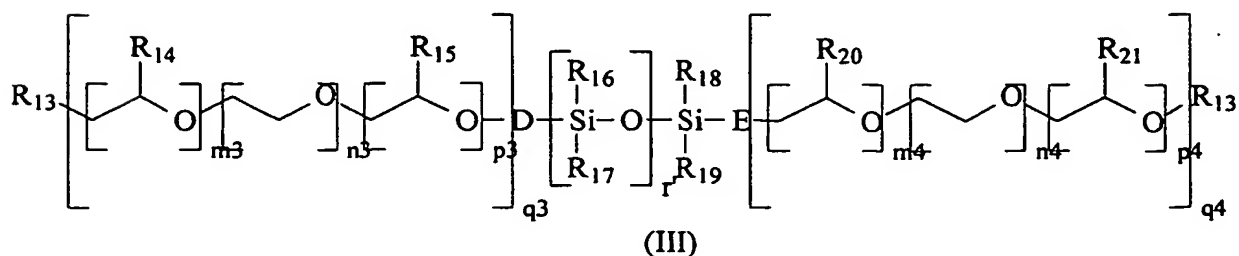
dans laquelle :

- 10
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 15
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
 - B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

20

ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

et en ce que le monomère réticulant est choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 5 - n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ et $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' représente un nombre tel que $1 \leq r' \leq 200$,
- 10 - R₁₃ représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers
- 15 allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R₁₄, R₁₅, R₂₀ et R₂₁, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 20 - R₁₆, R₁₇, R₁₈ et R₁₉, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 25 ou du mélange de plusieurs de ces monomères.

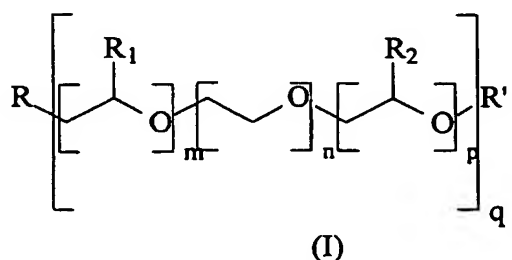
11- Activateur de brillance quel que soit l'angle de vision selon l'une des revendications 7 à 10 caractérisé en ce qu'il est un copolymère hydrosoluble, de préférence faiblement ionique et hydrosoluble, constitué, exprimé en poids :

30

- a) de 2 % à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à

fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C₁ à C₄ des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou à fonction dicarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou à fonction sulfonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore à fonction phosphorique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore à fonction phosphonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

b) de 2 à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :

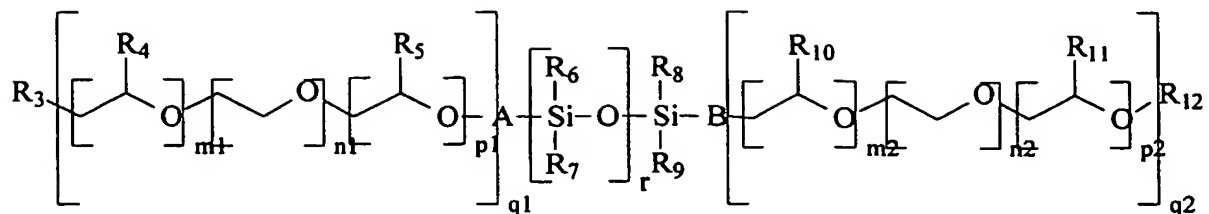


dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,

- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
 - R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),
- c) de 0 % à 50 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organofluoré, ou encore d'au moins un monomère organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

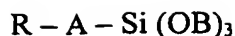
avec formule (IIa)



dans laquelle :

- 5 - m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que 0 ≤ (m1+n1+p1)q1 ≤ 150 et 0 ≤ (m2+n2+p2)q2 ≤ 150,
- 10 - r représente un nombre tel que 1 ≤ r ≤ 200,
- R3 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique,
- 15 vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 20 - R4, R5, R10 et R11, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R6, R7, R8 et R9, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- 25 - R12 représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)



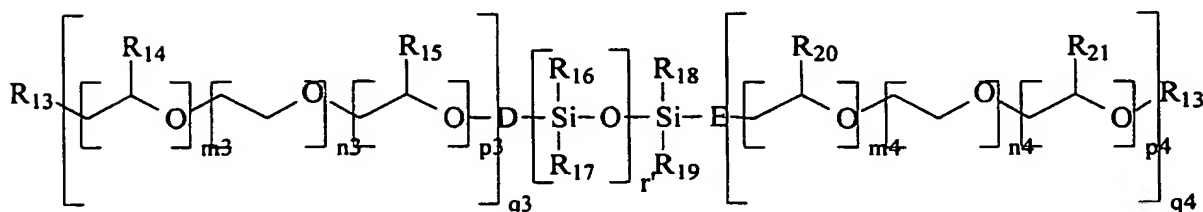
dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
 - A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
 - B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

- d) de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :

25

(III)



dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4' représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 5 - q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ et $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' représente un nombre tel que $1 \leq r' \leq 200$,
- R₁₃ représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique,
- 10 vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 15 - R₁₄, R₁₅, R₂₀ et R₂₁, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₁₆, R₁₇, R₁₈ et R₁₉, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de
- 20 carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

25

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %, et en ce qu'il est un copolymère de viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. intrinsèque ».

30

12- Activateur de brillance quel que soit l'angle de vision selon l'une des revendications 7 à 11 caractérisé en ce qu'il est un copolymère sous sa forme acide ou partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou disposant d'une fonction

neutralisante polyvalente tels que pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-,
5 triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l' amino méthyl propanol, la morpholine, ou bien encore pour la fonction polyvalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou
10 encore par certains cations de valence plus élevée.

13- Procédé de dispersion en suspension aqueuse de matières minérales caractérisé en ce que l'on utilise le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6.

15

14- Procédé de dispersion en suspension aqueuse de matières minérales selon la revendication 13 caractérisé en ce que l'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 2,5 % en poids sec dudit copolymère
20 par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

15- Procédé de dispersion en suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 13 ou 14 caractérisé en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le kaolin calciné, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-
25 structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est préférentiellement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.
30

16- Suspension aqueuse de matières minérales dispersées caractérisée en ce qu'elle contient ledit copolymère, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,1 % à 2,5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

17- Suspension aqueuse de matières minérales dispersées selon la revendication 16 caractérisée en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le kaolin calciné, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est préférentiellement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

18- Procédé de broyage en suspension aqueuse de matières minérales caractérisé en ce que l'on utilise le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6.

19- Procédé de broyage en suspension aqueuse de matières minérales selon la revendication 18 caractérisé en ce que l'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 2,5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

20- Procédé de broyage en suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 18 ou 19 caractérisé en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le kaolin calciné, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le

trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est préférentiellement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

21- Suspension aqueuse de matières minérales broyée caractérisée en ce qu'elle contient ledit copolymère, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,1 % à 2,5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

22- Suspension aqueuse de matières minérales broyées selon la revendication 21 caractérisée en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le kaolin calciné, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est préférentiellement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

23- Utilisation de la suspension aqueuse de matières minérales selon l'une quelconque des revendications 16 et 17 ou 21 et 22 dans le domaine papetier et plus particulièrement dans le couchage du papier.

24- Procédé de fabrication de sauce de couchage caractérisé en ce que l'on utilise le copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

25- Procédé de fabrication de sauce de couchage selon la revendication 24 caractérisé en ce que l'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par

rapport au poids sec des matières minérales, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 2,5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des matières minérales.

- 5 26- Sauce de couchage caractérisée en ce qu'elle contient ledit copolymère, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des matières minérales, et encore plus particulièrement 0,1 % à 2,5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des matières minérales.

10

27- Papier couché caractérisé en ce qu'il contient le copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

15

28- Composition de peinture caractérisée en ce qu'elle contient le copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

29- Composition de matière plastique caractérisée en ce qu'elle contient le copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/IB 03/05082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | D. HOURDET, F. L'ALLORET, R. AUDEBERT: "Synthesis of thermoassociative copolymers" POLYMER, vol. 38, no. 10, 1997, pages 2535-2547, XP004059755 page 2 - page 3; table 4 ----- | 1-3,8 |
| A | M. TRICOT: "Comparison of experimental and theoretical persistence length of some polyelectrolytes at various ionic strength" MACROMOLECULES, vol. 17, no. 9, 1984, pages 1698-1704, XP002267215 the whole document ----- -/- | 1-3,8 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 March 2004

Date of mailing of the international search report

11 4. 04. 04

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rouault, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/IB 03/05082

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | FR 2 810 261 A (COATEX SA) 21 December 2001 (2001-12-21) the whole document | 1-29 |
| A | FR 2 766 107 A (PLUSS STAUFFER AG) 22 January 1999 (1999-01-22) the whole document | 1-29 |

ISR IB 03/05082

The International Searching Authority has determined that this international application contains more than one invention or group of inventions, namely

1. Claims 1 (in part) to 9 (in part), 11 (in part) to 29 (in part)

A copolymer and the use thereof, which copolymer is ionic and water-soluble, has at least one graft alkoxy or hydroxy polyalkylene glycol function, and has an intrinsic viscosity no higher than 100 ml/g.

2. Claims 3 (in part) to 7, 9 (in part), 10, 11 (in part) to 29 (in part)

A copolymer and the use thereof, which copolymer is ionic and water-soluble, has at least one graft alkoxy or hydroxy polyalkylene glycol function, and has an intrinsic viscosity no higher than 100 ml/g, wherein said copolymer further comprises monomers as described in option (c) of claim 3, including the monomers of formulae IIa and IIb.

3. Claims 3 (in part) to 7, 9 (in part), 10, 11 (in part) to 29 (in part)

A copolymer and the use thereof, which copolymer is ionic and water-soluble, has at least one graft alkoxy or hydroxy polyalkylene glycol function, and has an intrinsic viscosity no higher than 100 ml/g, wherein said copolymer further comprises monomers as described in option (d) of claim 3, including the monomers of formula III.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/IB 03/05082

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| FR 2810261 | A | 21-12-2001 | FR 2810261 A1 | 21-12-2001 |
| | | | AU 6762701 A | 24-12-2001 |
| | | | BR 0111616 A | 18-03-2003 |
| | | | CA 2410518 A1 | 20-12-2001 |
| | | | EP 1294476 A1 | 26-03-2003 |
| | | | WO 0196007 A1 | 20-12-2001 |
| | | | NO 20025809 A | 22-01-2003 |
| | | | TW 552337 B | 11-09-2003 |
| | | | US 2004019148 A1 | 29-01-2004 |
| ----- | | | | |
| FR 2766107 | A | 22-01-1999 | FR 2766107 A1 | 22-01-1999 |
| | | | AU 747463 B2 | 16-05-2002 |
| | | | AU 7730498 A | 28-01-1999 |
| | | | BR 9803713 A | 07-12-1999 |
| | | | CA 2240859 A1 | 18-01-1999 |
| | | | CN 1211654 A ,B | 24-03-1999 |
| | | | CZ 9802241 A3 | 17-02-1999 |
| | | | EP 0892111 A1 | 20-01-1999 |
| | | | HU 9801624 A2 | 28-07-1999 |
| | | | ID 20601 A | 21-01-1999 |
| | | | JP 11116238 A | 27-04-1999 |
| | | | NO 983310 A | 19-01-1999 |
| | | | NZ 331003 A | 29-11-1999 |
| | | | PL 327527 A1 | 01-02-1999 |
| | | | SK 96998 A3 | 14-02-2000 |
| | | | TR 9801401 A2 | 21-02-2000 |
| | | | US 6057398 A | 02-05-2000 |
| | | | US 6414074 B1 | 02-07-2002 |
| | | | ZA 9806372 A | 19-04-1999 |
| ----- | | | | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D. Inde Internationale No
PCT/IB 03/05082

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F220/32

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| X | D. HOURDET, F. L'ALLORET, R. AUDEBERT: "Synthesis of thermoassociative copolymers" POLYMER, vol. 38, no. 10, 1997, pages 2535-2547, XP004059755 page 2 - page 3; tableau 4 | 1-3,8 |
| A | M. TRICOT: "Comparison of experimental and theoretical persistence length of some polyelectrolytes at various ionic strength" MACROMOLECULES, vol. 17, no. 9, 1984, pages 1698-1704, XP002267215 le document en entier ----- -/- | 1-3,8 |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 mars 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15.04.2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rouault, Y

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Inde Internationale No
PCT/IB 03/05082

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | FR 2 810 261 A (COATEX SA) 21 décembre 2001 (2001-12-21) le document en entier | 1-29 |
| A | FR 2 766 107 A (PLUSS STAUFFER AG) 22 janvier 1999 (1999-01-22) le document en entier | 1-29 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/IB 03/05082

Cadre I Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n^{os} se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:
2. ☐ Les revendications n^{os} se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
3. ☐ Les revendications n^{os} sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre II Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

1. ☒ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n^{os}.
4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n^{os}.

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- ☒ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR PCT/ISA/ 210

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. revendications: 1(part)-9(part),11(part)-29 (part)

Un copolymère et son utilisation, le dit copolymère étant ionique hydrosoluble et disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylene glycol greffée, le dit copolymère ayant une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g

2. revendications: 3(part)-7,9(part),10,11(part)-29(part)

Un copolymère et son utilisation, le dit copolymère étant ionique hydrosoluble et disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylene glycol greffée, le dit copolymère ayant une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g, le copolymère comportant de plus des monomère tels que décrits dans l'option c) de la rev.3, ceci incluant les monomères de formules IIa et IIb

3. revendications: 3(part)-,7,9(part),10,11(part)-29(part)

Un copolymère et son utilisation, le dit copolymère étant ionique hydrosoluble et disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylene glycol greffée, le dit copolymère ayant une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g, le copolymère comportant de plus des monomère tels que décrits dans l'option d) de la rev.3, ceci incluant les monomères de formule III

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

de Internationale No
PCT/IB 03/05082

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|------------------------|
| FR 2810261 | A | 21-12-2001 | FR 2810261 A1 | 21-12-2001 |
| | | | AU 6762701 A | 24-12-2001 |
| | | | BR 0111616 A | 18-03-2003 |
| | | | CA 2410518 A1 | 20-12-2001 |
| | | | EP 1294476 A1 | 26-03-2003 |
| | | | WO 0196007 A1 | 20-12-2001 |
| | | | NO 20025809 A | 22-01-2003 |
| | | | TW 552337 B | 11-09-2003 |
| | | | US 2004019148 A1 | 29-01-2004 |
| FR 2766107 | A | 22-01-1999 | FR 2766107 A1 | 22-01-1999 |
| | | | AU 747463 B2 | 16-05-2002 |
| | | | AU 7730498 A | 28-01-1999 |
| | | | BR 9803713 A | 07-12-1999 |
| | | | CA 2240859 A1 | 18-01-1999 |
| | | | CN 1211654 A , B | 24-03-1999 |
| | | | CZ 9802241 A3 | 17-02-1999 |
| | | | EP 0892111 A1 | 20-01-1999 |
| | | | HU 9801624 A2 | 28-07-1999 |
| | | | ID 20601 A | 21-01-1999 |
| | | | JP 11116238 A | 27-04-1999 |
| | | | NO 983310 A | 19-01-1999 |
| | | | NZ 331003 A | 29-11-1999 |
| | | | PL 327527 A1 | 01-02-1999 |
| | | | SK 96998 A3 | 14-02-2000 |
| | | | TR 9801401 A2 | 21-02-2000 |
| | | | US 6057398 A | 02-05-2000 |
| | | | US 6414074 B1 | 02-07-2002 |
| | | | ZA 9806372 A | 19-04-1999 |